

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 8 - 1 4 3 6 8 9

(43)公開日 平成8年(1996)6月4日

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J	7/04	M		
	5/00			
	7/00	3 0 1		
C 0 9 D	183/16	P M M		

審査請求 未請求 請求項の数 3

F D

(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平2-413273

(22)出願日 平成2年(1990)12月21日

(71)出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72)発明者 井上 和夫

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号

東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 小松 保蒔

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号

東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 鈴木 直

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号

東燃株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 久保田 耕平 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリシラザン硬化被膜を有する樹脂成形体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 耐擦傷性、耐摩耗性及び耐薬品性にすぐれた被膜を有する樹脂成形体及びその製造方法を提供する。

【構成】 ポリシラザンの硬化被膜を樹脂成形品の表面に接着させる。このような成形品は、樹脂成形体の表面にポリシラザンの被膜を形成する工程と、このポリシラザン被膜を有する樹脂成形体を熱処理又は電子線処理する工程からなる方法や、樹脂シートの表面にポリシラザンの被膜を形成する工程と、このポリシラザン被膜を有する樹脂シートを成形加工する工程と、この成形加工した成形体を熱処理又は電子線処理する工程からなる方法により製造される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリシラザン硬化被膜を表面の少なくとも一部に有する樹脂成形体。

【請求項 2】 樹脂成形体の表面の少なくとも一部にポリシラザンの被膜を形成する工程と、このポリシラザン被膜を有する樹脂成形体を熱処理又は電子線処理する工程からなるポリシラザン硬化被膜を有する樹脂成形体の製造方法。

【請求項 3】 樹脂シートの表面の少なくとも一部にポリシラザンの被膜を形成する工程と、このポリシラザン被膜を有する樹脂シートを成形加工する工程と、この成形加工した成形体を熱処理又は電子線処理する工程からなるポリシラザン硬化被膜を有する樹脂成形体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

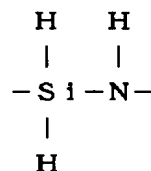
## 【0001】

【技術分野】本発明は、ポリシラザン硬化被膜を表面に有する樹脂成形体及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来技術及びその問題点】樹脂成形体表面を改質するために、その樹脂表面に、 $\alpha$ -アルミナや二酸化ケイ素等の金属酸化物を含む被膜を形成することは知られている（特開昭 61-281133 号、特開昭 63-114957 号、特開昭 63-301267 号、特開平 2-206624 号等）。樹脂表面にこのような金属酸化物含有被膜を形成することによって耐擦傷性、耐摩耗性等の性状において改善された表面が得られるが、無機ガラス表面等の無機質表面に比べると未だ十分なものとは言えない。

【0003】また、樹脂成形体表面を改質するために、イオンプレーティング等の PVD 法により二酸化ケイ素被膜を樹脂表面に形成する方法も知られているが、この場合、二酸化ケイ素被膜の密着性が十分ではなく、剥離\*



の繰り返し単位を有する数平均分子量が 100~50,000 の環状無機ポリシラザン、鎖状無機ポリシラザン又はこれらの混合物（特開昭 59-207812 号）。

(2) 原料として上記の如きポリシラザン又は A. Stock, Ber, 54, p740 (1921)、W. M. Scantlin, Inorganic Chemistry, 11 (1972)、A. Seyferth, 米国特許第 4,397,328 号明細書等により開示されたシラザン重合体をトリアルキルアミンの如き第 3 級アミン類、立体障害性の基を有する第 2 級アミン類、フォスフィン等の如き塩基性化合物を溶媒とするか又はこれ

\*やクラックが生じるという問題がある。

## 【0004】

【発明の課題】本発明は、従来の樹脂表面改質技術に見られる前記問題点を解決し、耐擦傷性、耐摩耗性及び耐薬品性にすぐれた被膜を有する樹脂成形体及びその製造方法を提供することをその課題とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明によれば、ポリシラザン硬化被膜を表面の少なくとも一部に有する樹脂成形体を提供される。

【0007】また、本発明によれば、樹脂成形体の表面の少なくとも一部にポリシラザンの被膜を形成する工程と、このポリシラザン被膜を有する樹脂成形体を熱処理又は電子線処理する工程からなるポリシラザン硬化被膜を有する樹脂成形体の製造方法が提供される。

【0008】さらに、本発明によれば、樹脂シートの表面の少なくとも一部にポリシラザンの被膜を形成する工程と、このポリシラザン被膜を有する樹脂シートを成形加工する工程と、この成形加工した成形体を熱処理又は電子線処理する工程からなるポリシラザン硬化被膜を有する樹脂成形体の製造方法が提供される。なお、本明細書で言うポリシラザンの硬化被膜とは、ポリシラザンの被膜を加熱処理又は電子線処理してセラミックス化させる際に、そのセラミック化の過程で生じる水素及び/又は炭素を分子中に含有する耐熱性のポリシラザン硬化体からなる被膜を意味する。

【0009】本発明において用いられるポリシラザンとしては、従来公知の各種のポリシラザンが使用できるが、好ましくは以下のようなポリシラザンが挙げられる。

## (1) 一般式

(I)

を非塩基性溶媒、例えば、炭化水素類に添加し  $-78^{\circ}\text{C}$  ~  $300^{\circ}\text{C}$  で加熱し脱水素縮合反応を行わせることにより得られる数平均分子量 200~500,000、好ましくは 500~100,000 の高重合体（特開平 1-138108 号）。

【0010】(3) 無機ポリシラザンの改質反応により得られる重合体で架橋結合  $-\text{NH}-$  又は  $-\text{NH}-\text{NH}-$  を有し、ケイ素原子に結合する窒素とケイ素との原子比 (N/Si) が 0.8 以上で数平均分子量が 200~500,000、好ましくは 500~100,000 のもの。この改質ポリシラザンはアンモニア又はヒドラジンを使用して

ポリシラザンの脱水素縮合反応を行わせることにより製造することができる(特開平1-138107号)。

【0011】(4) 組成式  $(RSiHNH)_x[(RSiH)_{1.5}N]_y$

(但し、式中、Rはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、又はこれらの基以外でSiに直結する原子が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基を表わし、yは1-Xであり、そして  $0.4 < x < 1$  である)で表わされるポリオルガノヒドロシラザン(特開昭62-156135号)。

【0012】本発明においては、さらに、酸素を含有させたポリシロキサザン(特開昭62-195024)や、金属アルコキシド等を反応させたポリメタロシラザン(特開平2-77427号)、有機硼素化合物を反応させたポリボロシラザン(特開平2-84437号)等も使用し得る。前記した各種のポリシラザンは、その種類に応じて、常温で液状～固体状を示す。本発明において用いるポリシラザンは、樹脂との密着性の点では、ケイ素や窒素に直結する活性水素含有割合の高いものの使用が好ましく、一般的には、ケイ素原子と窒素原子との合計原子数100に対し、90以上、好ましくは100～152の活性水素原子を有するものの使用が有利である。

【0013】本発明のポリシラザンの硬化被膜を有する樹脂成形体を製造するには、前記ポリシラザンをコーティング材料として用い、これを樹脂成形体表面にコーティングし、その樹脂表面にポリシラザン被膜を形成した後、これを加熱処理又は電子線処理する。ポリシラザンが液状のものであれば、これを樹脂表面にコーティングした後、空気や、不活性ガス(例えばN<sub>2</sub>、アルゴン等)、還元性ガス(例えばアンモニア、ヒドラジン等)または真空の雰囲気下において、常温からその樹脂の溶融点又は分解点の間の温度、通常、80～200℃の温度に一定時間保持する。これによって、架橋化された固体状ポリシラザンからなる被膜が得られる。また、ポリシラザンが固体状(粉末状)のものであれば、これを有機溶媒に溶解し、この溶液を樹脂表面にコーティングし、使用した有機溶媒を蒸発除去して固体状のポリシラザン被膜とすることができる。

【0014】ポリシラザンを含むコーティング材料には、有機アミンやカルボン酸無水物、イソシアネート、チオール、カルボキシイミド、金属アルコキシド、金属ハロゲン化物等の硬化剤を添加することができ、また金属粉末やセラミックス粉末、例えば金属の窒化物や、酸化物、炭化物等を適量添加することもできるし、さらにチタン酸アルミニウムやシリコン樹脂を適量添加することができる。

【0015】ポリシラザン被膜の加熱処理は、前記した空気、不活性ガス、還元性ガスまたは真空の雰囲気下において、100℃以上の温度で行われる。この場合、昇

温速度は100℃/分以下、好ましくは20℃/分以下である。加熱温度の上限は、その樹脂の溶融点又は分解点である。加熱処理によりポリシラザン被膜は硬化被膜に変換される。本発明で用いるポリシラザンの特性について述べると、このものは、一般的には、空気又は酸素雰囲気下で加熱処理すると、酸素の作用によりポリシラザンの縮合又は分解が促進され、温度100～300℃程度の加熱では水素及び/又は炭素を含む硬化体が生成され、約300℃を超える加熱では水素や炭素を実質上含まないセラミックスが形成される。一方、不活性ガスや還元性雰囲気下での加熱においては、100～500℃程度までの加熱では、ポリシラザンの脱水素縮合が主として起り、水素及び/又は炭素を含む硬化体が生成され、それ以上の温度では、ポリシラザンの分解が主として起り、セラミックスが形成される。

【0016】樹脂成形品には、フィルム、シート、トレイ、容器、中空体、ブロック等の各種の形状のものが包含される。また、その成形品を構成する樹脂としては、その軟化点が100℃以上、好ましくは130℃以上のものが用いられる。このような樹脂としては、例えば、ポリカーボネート、ポリイミド、フェノール樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、エポキシ樹脂、ナイロン、ポリプロピレン等が挙げられる。

【0017】ポリシラザンを電子線処理する場合、その電子線発生装置としては、(株)アイ・エレクトロンビーム ELECTOROCURTAIN TYPE: CB175/15/180L等が用いられる。

【0018】樹脂成形体表面に対するポリシラザン被膜の形成方法としては、従来公知の各種の塗布方法、例えば、浸漬法やスプレー法等の方法が挙げられる。また、本発明においては、あらかじめ形成したポリシラザンフィルムを樹脂成形体表面に熱圧着させる方法も採用可能である。

【0019】本発明によるポリシラザンの硬化被膜を有する樹脂成形体を得る方法としては、ポリシラザンの被膜を有する樹脂シートを成形材料として用い、これを所要形状に加工した後、熱処理や電子線処理する方法や、ポリシラザン被膜を有する樹脂シートを加熱処理や電線処理した後、所要形状に加工する方法等がある。被膜の加工性を考えると、ポリシラザン被膜を有する樹脂シートを所要形状に加工した後、加熱処理又は電子線処理する方法が好ましい。

【0020】

【発明の効果】本発明において、コーティング材料として用いるポリシラザンは、そのケイ素原子や窒素原子に結合する水素原子が活性水素として作用することから、樹脂との接着性に非常にすぐれたものである。また、このポリシラザンを熱処理や電子線処理により硬化させた

10

20

30

40

50

ものの樹脂に対する密着強度も非常に大きなものとなり、耐久性にすぐれた被膜を与える。本発明で用いるポリシラザンは、その熱処理や電子線処理により、脱水素縮合して架橋化されて硬質の硬化体となり、最終的にはセラミックスとなる。従って、樹脂表面上の被膜の性状は、その熱処理や電子線処理の条件によって調節することができる。耐熱性、耐食性、耐摩耗性、耐擦傷性にすぐれた硬化被膜とするには、水素や炭素含有率ができるだけ小さな被膜、例えば、水素と炭素の合計含有率が5重量%以下、好ましくは、0.2~2重量%の被膜とするのがよい。硬化被膜の厚さは、通常、0.1~100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.5~50  $\mu\text{m}$ である。

【0021】本発明で用いるポリシラザンの硬化被膜は、収縮が少なく、ワレ発生の極めて少ないもので、かつ緻密なものであることから、ピンホールの発生の殆んどないものである。

#### 【0022】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 【0023】参考例1

内容積10 lの四つ口フラスコにガス吹込み管、メカニカルスターラー、ジューコンデンサーを装置した。反応器内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコに脱気した乾燥ピリジン5 lを入れ、これを氷冷した。次に、ジクロロシラン516 gを加えると白色固体状のアダクト ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) が生成した。反応混合物を氷冷し、攪拌しながら、水酸化ナトリウム管及び活性炭管を通して精製したアンモニア510 gを吹込んだ。反応終了後、反応混合物を遠心分離し、乾燥ピリジンを用いて洗浄した後、さらに窒素雰囲気下で濾過して、濾液8.5 lを得た。得られた無機ポリシラザンの数平均分子量はGPCにより測定したところ、980であった。

#### 【0024】参考例2

参考例1で得られた無機ポリシラザンのピリジン溶液（無機ポリシラザン濃度：6.2%）200 mlを内容積500 mlの耐圧反応容器に入れ、窒素雰囲気、密閉系で125℃で3時間攪拌しながら反応を行った。この間大量の気体が発生したが、ガスクロマトグラフィー測定により、この気体は水素であることが確認された。室温に冷却後、乾燥オーキシレン400 mlを加え、圧力3~5 mmHg、温度50~70℃で溶媒を除いたところ、白色粉末が11 g得られ、この粉末は有機溶媒に可溶であった。この重合体粉末の数平均分子量は2200、Si/N比は1.29であった。

#### 【0025】参考例3

参考例1で得られた無機ポリシラザンのピリジン溶液（無機ポリシラザン濃度：6.2%）100 mlを内容積500 mlのエバポレーターに入れ、乾燥オーキシレン300 mlを加え、圧力3~5 mmHg、温度50~

70℃で溶媒を除いたところ、6 gの液状の無機ポリシラザンが得られた。

#### 【0026】実施例1

参考例2で得た無機シラザン高重合体の20 wt%オーキシレン溶液中に、厚さ5 mmのポリイミド樹脂基板を浸漬した後、乾燥し、次いで200℃で1時間大気中で熱処理することにより、無色透明なSi-N-O結合を有するポリシラザン硬化被膜（厚さ：約1  $\mu\text{m}$ ）をその基板表面に形成した。この被膜はピンホールやクラックのない極めて緻密なものであった。この被膜の形成された基板の硬度をマイクロビッカース硬度計（荷重：10 g）により測定した結果、73 kgf/mm<sup>2</sup>であり、ポリイミド樹脂基板の硬度が35 kgf/mm<sup>2</sup>であるのに比べて、表面硬度が著しく増大したことが確認された。また、前記のようにして得られたポリシラザン硬化被膜を有するポリイミド樹脂基板について、その被膜密着性を、JIS D-0202に準じたクロスカットテープ試験法により調べたところ、100/100の結果が得られ、すぐれた密着性を有することが確認された。さらに、その被膜を有する基板表面の鉛筆硬度（荷重：100 g）を調べたところ、9H以上であることが確認され、さらにまたその耐擦傷性を調べたところ、表面には何らの異常もなく、すぐれた耐擦傷を有することが確認された。なお、前記耐擦傷性は、スチールウールで基板の被膜面を10回擦った後のその被膜面の状態を目視により観察することで行った。

#### 【0027】実施例2

参考例3で得られた液状無機ポリシラザンを塗布液として用い、スピンコーターにより、厚さ5 mmのポリカーボネート基板に塗布し、乾燥後、130℃で1時間、大気中で熱処理し、Si-N-O結合を有する無色透明なポリシラザン硬化被膜を形成した。この被膜の膜厚は約0.5  $\mu\text{m}$ であり、この被膜はピンホールやクラックのない極めて緻密なものであった。このようにして得られたポリシラザン硬化被膜を有するポリカーボネート基板について、その表面性状を調べたところ、次の結果が得られた。

耐薬品性：200回以上

密着性：100/100

鉛筆硬度：7H

耐擦傷性：良好

なお、耐薬品性は、キシレン払拭試験により基板表面に異常が生じるまで払拭した時のその払拭回数で示した。

#### 【0028】比較例1

特開平2-206624号に記載の方法に従って、厚さ5 mmのポリカーボネート基板上に、先ず鶴脂被膜を形成し、その上に二酸化ケイ素被膜を形成した。この場合、樹脂被膜は、無水マレイン酸とP-アミノスチレンとの共重合体からなるもので、その厚さは約1  $\mu\text{m}$ である。このようにして得られた二酸化ケイ素被膜を有する

ポリカーボネート基板について、その表面性状を調べたところ、次の結果が得られた。

耐薬品性：8-3回

\*密着性：100/100

鉛筆硬度：6H

\*耐擦傷性：良好

---

フロントページの続き

(72)発明者 磯田 武志

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 11 年（1999）5 月 18 日

【公開番号】特開平 8—1 4 3 6 8 9

【公開日】平成 8 年（1996）6 月 4 日

【年通号数】公開特許公報 8—1 4 3 7

【出願番号】特願平 2—4 1 3 2 7 3

【国際特許分類第 6 版】

C08J 7/04

5/00

7/00 301

C09D 183/16 PMM

【F I】

C08J 7/04 M

5/00

7/00 301

- C09D 183/16 PMM

【手続補正書】

【提出日】平成 9 年 12 月 19 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリシラザン硬化被膜を表面の少なくとも一部に有する樹脂成形体。

【請求項 2】 樹脂成形体の表面の少なくとも一部にポリシラザンの被膜を形成する工程と、このポリシラザン被膜を有する樹脂成形体を熱処理又は電子線処理する工程からなるポリシラザン硬化被膜を有する樹脂成形体の製造方法。

【請求項 3】 樹脂成形体がフィルムである請求項 2 の樹脂成形体の製造方法。

【請求項 4】 樹脂シートの表面の少なくとも一部にポリシラザンの被膜を形成する工程と、このポリシラザン被膜を有する樹脂シートを成形加工する工程と、この成形加工した成形体を熱処理又は電子線処理する工程からなるポリシラザン硬化被膜を有する樹脂成形体の製造方

法。

【請求項 5】 ポリシラザン硬化被膜を表面の少なくとも一部に有する樹脂フィルム。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】比較例 1

特開平 2—206624 号に記載の方法に従って、厚さ 5 mm のポリカーボネート基板上に、先ず樹脂被膜を形成し、その上に二酸化ケイ素被膜を形成した。この場合、樹脂被膜は、無水マレイン酸と P-アミノスチレンとの共重合体からなるもので、その厚さは約 1  $\mu$ m である。このようにして得られた二酸化ケイ素被膜の有するポリカーボネート基板について、その表面性状を調べたところ、次の結果が得られた。

耐薬品性：83 回

密着性：100/100

鉛筆硬度：6H

耐擦傷性：良好